Ueber das „Pinol".

Ein Beitrag

zur Kenntniss des Terpentinöls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Alexander Otto

aus Trier.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0145

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Das bislang so unklare Kapitel der ätherischen Oele und Terpene hat durch die grundlegenden Arbeiten Wallach's auf diesem Gebiete eine gänzliche Neugestaltung erfahren. Der Grund zu der auffallenden Erscheinung, dass die Durcharbeitung so leicht zugänglichen Materials, wie die ätherischen Oele es sind, lange eine so unbefriedigende blieb, ist wohl hauptsächlich in der Schwierigkeit der Behandlung dieser Stoffe und in dem Mangel an charakteristischen, für die Unterscheidung der einzelnen Verbindungen brauchbaren Reaktionen zu suchen.

Es ist das Verdienst Wallach's, den Weg zur Hebung dieser Schwierigkeiten zuerst mit Erfolg beschritten zu haben. Der Schwerpunkt der ersten Arbeiten genannten Forschers liegt darin, dass er theils neue Methoden (z. B. das Bromiren) aufgefunden, theils ältere (z. B. die Darstellung der Additionsprodukte zu HCl-, HBr-, HJ-, NOCl-, N_2O_3-, N_2O_4-) in rationeller Weise vereinfacht und dadurch deren Anwendung erleichtert hat. Es ist dadurch ermöglicht worden, diejenigen Körper, welche vorher überhaupt nur mit grossen Schwierigkeiten und darum höchst unvollkommen zu charakterisiren waren, jetzt mit einer Sicherheit und Eleganz nachzuweisen, die ihresgleichen nur in wenigen Kapiteln der organischen Chemie hat. Soweit nun Natur und Verbreitung der verschiedenen Arten von Terpenverbindungen, sowie deren genetischer Zusammenhang in Frage kommt, ist eine grosse Klarheit schon jetzt erreicht.

Wir wissen jetzt, dass die Anzahl der eigentlichen Terpene bei weitem so gross nicht ist, wie es früher den

Anschein hatte. Die Erkenntniss der enormen Inversionsfähigkeit dieser Kohlenwasserstoffe erklärte auf einfache Weise die Unzahl von sich widersprechenden Angaben in der früheren Litteratur dieses Kapitels. Das früher vielfach vollkommen übersehene Zusammenvorkommen der Terpene mit den ihnen nahe verwandten sauerstoffhaltigen Bestandtheilen in gewissen Oelen liess nun eine viel nähere Beziehung beider zu einander vorausahnen.

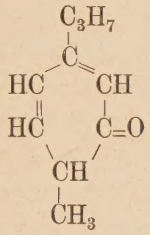
Auch hierin hat uns Wallach durch seine Arbeiten Gewissheit gebracht und den genetischen Zusammenhang klar gelegt.

Zur endgültigen Lösung indessen der sich immer wieder aufdrängenden Hauptfrage nach der Konstitution der Terpene sind gleichwohl alle diese an sich so interessanten Entdeckungen als noch nicht zureichend zu bezeichnen. Es erwies sich als unumgänglich, den schon so häufig mit Erfolg beschrittenen Weg zur Aufklärung der Konstitution unbekannter Verbindungen, nämlich deren systematischen Abbau, auch hier zu versuchen.

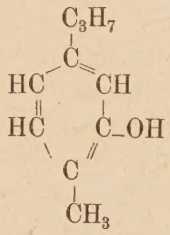
Das Nächstliegende, die Oxydation von Terpenen, war nun schon von den verschiedensten Forschern, doch stets mit demselben dürftigen Erfolge, ausgeführt worden. Das einzige wirklich bemerkenswerthe Resultat in dieser Hinsicht ist bisher die Ueberführung des Pinen in Terebinsäure geblieben, deren Konstitution dank der ausgezeichneten Arbeiten Fittig's und seiner Schüler sicher gestellt ist. Aber auch dieses Resultat besitzt nur noch relativen Werth seitdem man weiss, dass ein Rückschluss auf die Konstitution des Ausgangskörpers aus dem Endprodukt schon darum unstatthaft ist, weil die Anwendung saurer Oxydationsmittel schon lange verändernd eingewirkt haben kann, bevor deren oxydirende Wirkung auch nur begonnen hat.

Glücklicherweise kennt man aber auch einige andere Verbindungen, welche als Oxydationsprodukte von Terpenen

aufgefasst werden müssen, wenn auch dieselben noch nicht durch direkte Oxydation erhalten wurden, und deren Studium unsere Ansichten über die Konstitution der Terpene schon wesentlich geklärt hat. In erster Linie sind hier das Carvol und das Cineol zu nennen und ihnen schliesst sich als drittes diejenige Verbindung an, deren Natur erst durch die nachstehende Arbeit erschlossen worden ist, das Pinol. Was nun zunächst das Carvol anlangt, so hat ihm bekanntlich Goldschmidt[1]) die dem Carvacrol analoge Konstitutionsformel gegeben.



Carvol



Carvacrol

Er begründet diese Formel durch folgende Schlussfolgerung. Die leichte Umwandlungsfähigkeit des Carvols in Carvacrol zwingt von vornherein zur Annahme einer ähnlichen Konstitution. Das Carvol verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin, folglich kann das Sauerstoffatom nur in Gestalt einer Ketongruppe vorhanden sein. Carvol addirt mit Leichtigkeit HCl, ohne die Eigenschaften als Keton einzubüssen, folglich muss eine doppelte Bindung vorhanden sein. Dieser neuentstandene Körper indessen addirt gleichwohl noch Brom, was die Anwesenheit einer zweiten doppelten Bindung ausser Frage stellt. Das aus dem Carvol durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Carvoxim ist nun aber identisch mit dem aus Limonennitrosylchlorid durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhaltenen Nitrosoterpen. Auf Grund dieses Ergeb-

---

1) B. Ber. XVII. 1578 u. XIII 1739 u. 2220.

nisses stellt nun Goldschmidt[1]) auch eine Formel für das Limonen auf, welche den bis jetzt bekannten Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes vollkommen Rechnung trägt. Diese enge Beziehung zwischen Carvol und Limonen sehen wir nun schon angedeutet durch das Nebeneinandervorkommen in demselben Oele, dem Kümmelöl.

Prägnanter noch tritt die Wechselbeziehung zu Terpenen bei der zweiten der genannten sauerstoffhaltigen Verbindungen, bei dem Cineol hervor. Wallach[2]) hat nachgewiesen, dass das Cineol einer der verbreitetsten Bestandtheile ätherischer Oele ist. Dasselbe findet sich in Gemeinschaft mit Dipenten im Ol. cinae, mit Pinen im Cajeputöl, im Salbeiöl, im Lorbeerblätter- und Lorbeerbeerenöl, mit Phellandren im australischen Eucalyptusöl. Ohne Zweifel wird es sich aber in einer weit grösseren Anzahl von ätherischen Oelen auffinden lassen. Vom grössten Interesse war es daher, als Wallach[3]) nachwies, dass sich Cineol aus dem Pinen, resp. dessen Hydratationsprodukten, dem Terpinhydrat und Terpineol bilden könne. Die Möglichkeit der Ueberführung von Cineol in Dipenten[4]) war schon länger bewiesen. Ein Einblick in die Konstitution des Cineols wird uns daher ohne Weiteres einen Rückschluss auf die Konstitution und die gegenseitigen Beziehungen der genannten Terpene erlauben.

Die von Wallach und Gildemeister[5]) mit Kaliumpermanganat ausgeführte Oxydation des Cineols zu Cineolsäure bedeutet einen wichtigen Schritt vorwärts auf diesem Wege. Das Studium dieser Säure und vornehmlich deren Spaltungsprodukte verspricht uns die gewünschten Aufklärungen zu bringen.

Ermuthigt durch das schöne Resultat der Oxydation

---

1) Ber. B. XVIII 2220.

2) Annal. **225**, 291 u. 215. **230**, 227. **239**, 21. **252**, 95 etc.

3) Annal. **239**, 20. 4) Annal. **225**, 302. 5) **246**, 268.

des Cineols veranlasste daher Herr Professor Wallach mich, Oxydationsversuche anzustellen mit dem, aus dem Pinennitrosochlorid durch HCl-Abspaltung leicht zu erhaltenden Nitrosopinen, in der Hoffnung eine ähnliche Säure oder doch wenigstens charakteristische Spaltungsprodukte einer solchen zu erhalten. Einstweilen hat sich diese Hoffnung noch nicht verwirklicht.

Bei der Oxydation dieses Körpers befolgte ich nachstehende, der von Wallach und Gildemeister[1]) befolgten, nachgebildete Methode. 6 gr fein gepulvertes Nitrosopinen vom Schmelzpunkt 132,5 wurde in einem geräumigen Rundkolben mit einer Lösung von 30 gr Kaliumpermanganat in c. 500 ccm Wasser zusammengebracht und auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung bis zur Entfärbung der Lösung (c. 6 Stunden) erwärmt, wobei häufig umgeschüttelt wurde. Dann wurde vom reichlich abgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltrirt und letzteres mit viel kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde dann auf dem Dampfbade zur Trockne gebracht. Der trockne dunkelbraun gefärbte Salzrückstand wurde dann mit Alkohol wiederholt ausgekocht, so lange noch eine Färbung zu bemerken war. Die Hauptmenge des Salzes blieb hierbei ungelöst. Dieser in Alkohol nicht lösliche Theil bestand lediglich aus oxalsaurem und kohlensaurem Kali. Aus der alkoholischen Salzlösung wurde beim Abdestilliren des Alkoholes eine geringe Menge eines organischen Kalisalzes als braungefärbte Masse erhalten. Dieses Salz wurde in wenig Wasser gelöst und nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure mittelst Aether ausgeschüttelt. Der Aether liess nach dem Abdestilliren die aufgenommenen Säuren als braungefärbten Syrup zurück, welcher selbst nach monatelangem Stehen im Exsikkator keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Ein daraus dargestelltes Calciumsalz, welches in Alkohol löslich ist, durch

1) Annal. **246**, 268.

Aether aus dieser Lösung wieder gefällt wird, gab bei der Analyse keine rationellen Zahlen. Nicht besser verhielt sich das Baryumsalz und das Silbersalz. Es lag offenbar ein Gemenge von Fettsäuren vor. Ein Versuch, durch Bildung der Methyläther dieser Säuren eine Trennung zu ermöglichen, hatte keinen Erfolg. Die erhaltene geringe Menge der Fettsäuren schien darauf hinzudeuten, dass die Oxydation einen glatten Verlauf überhaupt nicht genommen hatte.

Ich verfolgte daher diese wenig aussichtsreiche Richtung nicht weiter, zumal da mir bei dieser Arbeit ein ungleich interessanteres Oxydationsprodukt, das obengenannte Pinol, in die Hände gefallen war, dessen nähere Kenntniss wichtige Schlüsse auf die Konstitution des Pinen erlauben dürfte, und zu dessen Beschreibung ich mich nunmehr wende.

Auffindung und Gewinnung des Pinols.

Gelegentlich der Verarbeitung von amerikanischem Terpentinöl auf Pinennitrosylchlorid nach der von Wallach[1]) angegebenen Vorschrift war es mir aufgefallen, dass ich selbst aus bestem, von mir mit Linnemann'schem Dephlegmator rektifizirten Oele eine 25 Prozent erheblich übersteigende Ausbeute an Nitrosylchlorid-Additionsprodukt nicht erhalten konnte. Bei der Darstellung hielt ich mich genau an der genannten Vorschrift und wusste hauptsächlich eine Temperaturerhöhung, wogegen das Pinenitrosylchlorid sehr empfindlich ist, durch Anwendung von Kältemischung wirksam hintanzuhalten. Dieses wenig befriedigende Resultat musste mir um so mehr auffallen, als neuere Versuche mit anderen Kohlenwasserstoffen, z. B.

1) Annal. 245 251.

Limonen und Amylen unter denselben Versuchsbedingungen im hiesigen Laboratorium eine nahezu quantitative Ausbeute an entsprechendem Nitrosylchlorid-Additionsprodukt ergeben hatten.

Da bis jetzt Beobachtungen nicht vorliegen, welche die Annahme rechtfertigen könnten, der bislang für eine einheitliche Substanz gehaltene Kohlenwasserstoff mit dem Namen Pinen sei vielleicht kein einheitlicher Körper, so stellte ich mir zunächst die Aufgabe in den Rückständen von der Pinen-NOCl-Bereitung auf mögliche Inversions- und Oxydationsprodukte des Pinens zu fahnden, indem ich dabei hauptsächlich an die von Wallach[1]) beobachteten Uebergänge dieses Kohlenwasserstoffes in Terpinen, Terpinolen, Dipenten und in Cineol dachte.

Bei der Betrachtung der von mir befolgten Darstellungsweise des Pinennitrosochlorids ergiebt sich nämlich ohne Weiteres, dass alle Bedingungen gegeben sind, unter welchen früher die Bildung des einen oder des andern der obengenannten Körper beobachtet worden war. Die Vorschrift lautet nämlich: 14 ccm Terpentinöl, 20 ccm Amylnitrit und 20 ccm Eisessig werden gemischt und in guter Kältemischung unter häufigem Umschütteln allmählich mit 5 bis 6 ccm roher Salzsäure versetzt, mit der Vorsicht, dass man mit einem neuen Säurezusatz bis zum Verschwinden der zuerst auftretenden dunkel blaugrünen Färbung wartet. Das Pinennitrosylchlorid bildet sich dabei leicht, während gleichzeitig die Entwickelung eines Gases in der Reaktionsflüssigkeit den Verdacht einer Nebenreaktion nahe legt. Ueberlässt man nach beendetem Säurezusatz das Gemisch unter guter und beständiger Kühlung sich selber, so setzt sich das gebildete Nitrosochlorid zu Boden und die überstehende, anfangs ziemlich dünnflüssige, smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit wird allmählich dickflüssiger, wobei sich

1) Annal. **239**, 8, 17, 20.

ein stufenweiser Farbenwechsel durch schiefergrau und schmutzigbraun bis tief rubinroth vollzieht. Auch während dieser ganzen Zeit ist eine Gasentwickelung zu beobachten, wenn dieselbe auch äusserst schwach bleibt. Diese rothgewordene Flüssigkeit nun bildete nach dem Absaugen des Pinennitrosylchlorides das Ausgangsmaterial für meine Forschung.

Um überschüssige Säuren zu entfernen, behandelte ich das ölförmige Produkt mit viel kaltem Wasser und unterwarf dann dasselbe der Destillation mit Wasserdampf. Dabei machte ich denn alsbald die Wahrnehmung, dass die Flüssigkeit, sobald die Temperatur gegen 100° stieg, in heftiges Aufkochen gerieth und unter stürmischer Gasentwickelung eine Reaktion sich abspielte, deren Verlauf bei nur etwas grösseren Mengen der Flüssigkeit kaum zu mässigen war. Dieselbe Reaktion konnte auch beim Ausgangsprodukt eintreten, sobald man versäumte für genügende Abkühlung während der Zeit des Farbenumschlages Sorge zu tragen. Sie erreichte in dem Falle eine enorme Heftigkeit, welche sich fast explosionsartig gestaltete, als ich einmal statt Amylnitrit den Versuch mit Aethylnitrit machte.

Dergleichen Flüssigkeiten indessen, welche sich selbst erhitzt hatten, erwiesen sich für die Gewinnung des Pinols als werthlos, insofern es mir nicht gelang daraus nennenswerthe Mengen dieses Körpers zu erhalten. Es scheint, dass in dem Falle das anfänglich gebildete Pinol durch die zu sehr gesteigerte Reaktionswärme zumal unter dem Einflusse der vorhandenen Säuren weiter verändert wird. Um desshalb den Verlauf der Reaktion mehr in der Hand zu haben, verfuhr ich für die Folge so, dass ich jedesmal nur eine kleinere Menge, etwa 300—400 ccm der abgesaugten Flüssigkeit mit viel Wasser gemischt der Destillation im Wasserdampf unterwarf. Die Gasentwickelung war dann eine gemässigtere und die Ausbeute besser. Bei dieser

Destillation ging mit dem Wasserdampf zuerst ein Gemenge von Amylalkohol und Amylacetat über, später folgte ein gelb gefärbtes Oel, das indessen leichter war als Wasser.

Sobald mit dem Wasserdampf nichts mehr überging, wurde die Operation unterbrochen. Es verblieb dann im Kolben immer noch ein ansehnlicher Rückstand einer schwarzen theerartigen Masse, welche beim Erkalten eine zähe dickflüssige Beschaffenheit annahm und im Wasser untersank. In conc. Natronlage und in Aether war dieselbe löslich, nicht aber in Alkohol. Aus der Lösung in Natronlauge wurde sie durch Zusatz von Säuren in genau derselben wenig erfreulichen Beschaffenheit wieder ausgefällt. Der Hauptsache nach scheint sie mir aus Polymerisationsprodukten des Pinens und des Pinols zu bestehen, vielleicht könnte man auch Terebinsäure und Terpenylsäure darin finden. Einer eingehenderen Untersuchung habe ich sie nicht unterworfen.

Die Anwesenheit von Amylalkohol und Amylacetat im Destillate erwies sich für die Weiterverarbeitung desselben als sehr störend. Es war desshalb alsbald mein Bestreben dasselbe durch Aethylnitrit zu ersetzen. Die Darstellung von Aethylnitrit gestaltet sich besonders in der kalten Jahreszeit sehr einfach, wenn man in folgender Weise verfährt.

Die Lösung von 250 gr Natriumnitrit in 2 l Wasser wird in einen geräumigen Rundkolben gegeben und mit 100 gr Alkohol von 95 % versetzt. Dazu lässt man ein Gemisch von 200 gr conc. Schwefelsäure und 100 gr Alkohol in $1^1/_2$ l Wasser durch ein nahe am Boden des Kolben mündendes ausgezogenes Rohr langsam zufliessen. Bei sehr guter Kühlung (doppelter Kühler und Vorlage in Eis!) destillirt dann ohne Zuhilfenahme äusserer Erwärmung eine der Menge des angewandten Alkoholes entsprechende Menge an rohem Aethylnitrit über.

Die Vorschrift gestaltete sich jetzt folgendermaassen: Je 50 ccm Terpentinöl, Aethylnitrit und Eisessig werden in sehr guter Kältemischung allmählich mit 15 ccm roher Salzsäure versetzt.

Bei dieser Operation erhielt ich allerdings eine kleinere Menge von Pinennitrosochlorid (durchschnittlich 13 %), dafür aber eine reichere Ausbeute an Pinol (ungefähr 20 % erstes Rohprodukt). Die weitere Behandlung bleibt dieselbe. Statt des Amylalkoholes und Amylacetates treten nun Aethylalkohol und Aethylacetat auf, von denen ersterer im Wasser gelöst bleibt, während das fragliche Oel in letzterem gelöst ist. In Folge des Alkoholgehaltes im Destillationswasser bleibt ein nicht unbeträchtlicher Theil der neugebildeten Substanz darin gelöst. Ich versetzte desshalb die gesammelten Destillationswässer mit Kochsalz, schüttelte dann mit Aether aus und gewann auf die Weise noch viel Material.

Das Destillat wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Essigäther aus dem Wasserbade abdestillirt. Dann wurde der Rückstand nochmals mit Wasserdampf übergetrieben, wobei sich noch etwas von jener theerartigen Substanz abschied. Das auf diese Weise erhaltene gelb gefärbte Destillat wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Rektifikation mit Linnemann'scher Dephlegmatorröhre unterworfen.

Hierbei ging wenig unter 175° über, zumeist noch etwas Essigäther. Die Hauptmenge ging zwischen 175 und 188° über und diese zerlegte ich durch mehrmaliges Fraktioniren in folgende Fraktionen

Fraktion	I	175°—180°
„	II	180°—182°
„	III	182°—184°
„	IV	184°—186°
„	V	186°—188°

Davon betrugen Fr. II, III und IV der Menge nach gleich viel. Die beiden anderen traten dagegen sehr zurück.

Sämmtliche Fraktionen waren schwach gelblich gefärbt und zeigten einen durchdringenden, an Campher und Cineol erinnernden Geruch. An der Luft war eine grosse Neigung zum Verharzen zu bemerken. Die Analysen der mit frisch geglühter Pottasche sorgfältig getrockneten und aus dem Siedekölbchen schliesslich noch einmal destillirten Fraktionen ergaben folgende Zahlen.

Fr. I	0,2723	Substanz	ergab	0,2542	H_2O	und	0,8175	CO_2
Fr. II	0,212	„	„	0,1958	„	„	0,6427	„
Fr. III	0,1908	„	„	0,18	„	„	0,5663	„
Fr. IV	0,1958	„	„	0,1811	„	„	0,5838	„
Fr. V	0,157	„	„	0,145	„	„	0,4651	„

Berechnet für:

$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{14}O$
C = 77,92 %	78,91 %	79,99 %
H = 11,68 %	10,56 %	9,35 %
O = 10,39 %	10,52 %	10,66 %

Gefunden:

I	II	III	IV	V
81,84 %	82,66 %	80,94 %	81,31 %	80,79 %
10,39 %	10,28 %	10,5 %	10,29 %	10,21 %

Ich fand somit die Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Körpers angedeutet, ohne indessen aus dem Befund dieser Analysen eine Entscheidung zu Gunsten einer der drei oben angegebenen Formeln treffen zu können. Der in allen Fraktionen zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt machte eine Verunreinigung mit einem Kohlenwasserstoff wahrscheinlich. Die später gelungene Reindarstellung des fraglichen Körpers sowie die Analysen der Derivate ergaben die Gewissheit, dass der Körper isomer mit Campher ist, ihm also die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Untersuchung des bei der Bildung des Pinols sich entwickelnden Gases.

Nachdem ich soweit meine Vermuthung, dass bei der Bildung des Nitrosochlorides aus dem Pinen andere Reaktionen nebenher gehen möchten, bestätigt gefunden hatte, drängten sich eine Reihe von Fragen auf über die Natur dieser Vorgänge. Zunächst war die Frage zu entscheiden, welcher Art das bei der Bildung sich entwickelnde Gas sei, denn dass diese Gasentwickelung in genetischem Zusammenhange mit der Bildung stehe, musste wohl angenommen werden.

Da mir die Anwesenheit von Wasser beim Verlaufe der Reaktion unwesentlich oder gar störend erschien, verfuhr ich in folgender Weise. 100 cc Terpentinöl wurden in oben angegebener Weise verarbeitet unter peinlicher Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung.

Das nach 12stündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Pinennitrosochlorid abgesaugte Reaktionsprodukt verdünnte ich sofort mit dem doppelten Volumen Essigäther. Die klare Lösung wurde dann in einen geräumigen Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler gegeben und auf dem Dampfbade langsam erwärmt. Sobald die Flüssigkeit die Temperatur des kochenden Wassers angenommen hatte, begann die Gasentwickelung stürmisch zu werden und nachdem anzunehmen war, dass die Luft durch das Gas aus dem Kolben und dem Kühler verdrängt sei, wurde letzterer mit einem kleinen Gasometer verbunden. Als nach ungefähr $^1/_2$ Stunde die Gasentwickelung beendet war, wurde der Versuch unterbrochen. Das erhaltene farblose Gas erwies sich als nicht brennbar und konnte die Verbrennung eines eingetauchten Spahnes nicht unterhalten. Mit reinem Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen gemischt ergab es kein explosibeles Gemenge. Von Kalilauge wurde es nicht absorbirt. Es lag mithin Stickstoff

vor. Eine bei der Mischung mit Sauerstoff und mit Luft auftretende fast verschwindende Rothfärbung liess eine Verunreinigung mit Stickoxyd erkennen, herrührend wahrscheinlich von zersetztem Aethylnitrit.

Um die Gewissheit zu haben, dass sich bei diesem Versuche auch thatsächlich Pinol gebildet habe, unterwarf ich nach dem Abziehen des Essigäthers einen Theil des Rückstandes der Destillation bei gewöhnlichem Druck. Dieselbe verlief indessen resultatlos, indem die ganze Masse unter Schwärzung zu einem Theer sich verdickte. Bessere Resultate erhielt ich, als ich unter vermindertem Druck arbeitete, wobei es mir gelang, durch Bildung des später zu beschreibenden Bibromides die Anwesenheit von Pinol im Destillat nachzuweisen.

Es war durch diesen Versuch bewiesen, dass die Bildung des Pinols unter Abspaltung von Stickstoff sich aus einem unbekannten Zwischenprodukt vollzog, wenn nicht etwa das vielleicht in Lösung gebliebene Pinennitrosochlorid selber jener fragliche Zwischenkörper war.

Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei welchen ich auf Pinennitrosochlorid in verschiedenen Verhältnissen, Amylnitrit, Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure einwirken liess. Das Resultat aller dieser Versuche war ein negatives, insofern es mir nicht gelang die Entstehung von Pinol nachzuweisen. Kein besseres Resultat erhielt ich, als ich statt des Nitrosochlorides das Nitrosopinen in Reaktion mit obengedachten Reagentien setzte. Endgültig entschieden dürfte diese Frage damit natürlich noch nicht sein, da vielleicht die richtigen Versuchsbedingungen eben noch nicht getroffen waren. Einstweilen wird man indessen an der Ansicht festhalten müssen, dass einmal gebildetes Nitrosochlorid nicht weiter verändert wird, die Bildung des Pinols resp. jenes unbekannten Zwischenkörpers der Bildung von Pinennitrosochlorid parallel verläuft.

Eine wesentliche Stütze für diese Ansicht finde ich in dem Resultat des folgenden Versuches. Es gelang mir nämlich die Entstehung von Pinol auch dann nachzuweisen, als ich statt der Salzsäure den Versuch mit Salpetersäure machte. Die Einwirkung von conc. HNO_3 auf das Gemisch von Terpentinöl, Aethylnitrit und Eisessig ist selbstverständlich eine äusserst heftige, selbst bei der wirksamsten Abkühlung. Es bildet sich dabei kein dem Nitrosochlorid entsprechendes Nitrosat, wohl aber konnte ich nach dem Destilliren im Wasserdampfstrom im Destillat die Anwesenheit von Pinol durch die Bildung des Bibromides beim Bromiren nachweisen.

Als Darstellungsweise empfiehlt sich indessen diese Methode nicht, weil die Menge der Polymerisationsprodukte eine erheblich grössere ist, als bei dem zuerst mitgetheilten Verfahren.

Pinol-bibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$.

Die Bildung dieses äusserst charakteristischen Additionsproduktes von Brom zu Pinol vollzieht sich mit der grössten Leichtigkeit, wenn man irgend eine der erhaltenen Fraktionen mit dem doppelten Volum Eisessig verdünnt und unter mässiger Abkühlung tropfenweise mit Brom sättigt. Alsbald beginnt das Bromid in reichlicher Menge auszukrystallisiren. Die besten Ausbeuten ergaben dabei die zwischen 182° bis 188° liegenden Fraktionen, welche demnach das Pinol am reichlichsten enthalten. Das Bibromid läss sich aus Essigäther am Besten umkrystallisiren. Die dabei erhaltenen prachtvollen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 94°. Mit strömenden Wasserdämpfen ist das Bromid leicht flüchtig. Im Vacuum von 11 mm destillirt es bei 143—144° völlig unzersetzt. In Wasser ist es völlig unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform.

Die nach K o p f e r ausgeführte Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,2525 Substanz ergab 0,128 H_2O und 0,3555 CO_2
II. 0,149 „ „ 0,072 „ „ 0,21 „

Die Brombestimmung nach Carius ergab die Zahlen

III. 0,267 Substanz ergab 0,317 AgBr.
IV. 0,141 „ „ 0,16875 „

Berechnet für:

$C_{10}H_{18}OBr_2$	$C_{10}H_{16}OBr_2$	$C_{10}H_{14}OBr_2$
C = 38,22	38,46	38,72
H = 5,74	5,14	4,53
O = 5,09	5,13	5,16
Br = 50,94	51,26	51,59.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.
C = 38,4	38,39		
H = 5,64	5,4		
		Br = 50,52	50,93.

Dem Körper kommt somit die Formel $C_{10}H_{16}OBr_2$ zu.

Gütiger Mittheilung des Herrn Professor Wallach verdanke ich folgende Angaben des Herrn Prof. Hintze in Breslau über die Krystallform des Pinol-bibromids. Letzterem Herrn möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank abstatten.

Die Verbindung krystallisirt rhombisch

a : b : c = 0,57000 : 1 : 1,5553.

Beobachtete Formen: c = (001) OP; m = (110) ∞ P; q = (011) $\breve{P}\infty$; r = (021) $2\breve{P}\infty$; d = (101) $\bar{P}\infty$; 0 = (221) 2 P; x = (223) $\frac{2}{3}$ P.

Die von der Bromirung herrührenden Mutterlaugen ergaben selbst bei längerem Stehen nur mehr geringe Mengen von Bibromid, wohl aber machte sich die Abscheidung eines Oeles bemerkbar. Um dasselbe kennen zu lernen, wurde die überschüssige Essigsäure durch Waschen mit Wasser entfernt und das fragliche Oel der Destillation im Wasserdampf unterworfen. Ein ganz beträchtlicher Theil ging dabei über, während im Kolben eine schwarze Masse zurückblieb. Beim Oeffnen des Destillationskolbens

machte sich ein äusserst heftiger, die Augen zu Thränen reizender Geruch bemerkbar, ein Beweis, dass die Einwirkung des Brom's verändernd in der Wärme gewesen war. Das übergegangene Oel wurde nach dem Trocknen mit Linnemann'schem Dephlegmator fraktionirt, wobei es fast ganz zwischen 174° und 176° überging. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade löste es sich unter Bildung einer Sulfosäure, während ein geringer Theil davon verharzte. Beim Neutralisiren mit Baryumcarbonat und nachherigem Eindampfen des Filtrates wurden die charakteristischen Krystallschüppchen des cymolsulfosauren Baryts erhalten.

Eine Wasserbestimmung ergab folgende Daten:

0,1655 Substanz bei 110° circa 6 Stunden getrocknet, verloren 0,0145 H_2O.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3H)_2Ba + 3\,H_2O$	Gefunden
$H_2O = 8{,}75\ \%$	8,76 %.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde Terephtalsäure in reichlicher Menge erhalten. Demnach dürfte das Oel der Hauptsache nach aus Cymol bestanden haben.

Regeneration des reinen Pinols aus dem Pinolbibromid.

Der Versuch, ob durch Abspalten der beiden Bromatome aus dem Bibromid das reine Pinol erhalten werden könne, wurde in der Weise angestellt, dass ich das Bibromid sowohl mit alkoholischem Kali als auch mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung längere Zeit am Rückflusskühler kochte. Das Ergebniss war in beiden Fällen der Hauptsache nach dasselbe. Unter Ausscheidung reichlicher Mengen von Bromnatrium wird das Bibromid langsam zersetzt. Nach c. 10 Stunden ist die Zersetzung bei Anwendung von 30 gr Bibromid so gut wie beendet, obwohl stets ein kleiner Theil desselben, selbst bei grossem Ueberschuss an Kali, sich der Reaktion entzieht.

Nach beendeter Einwirkung wurde der Inhalt des Kolbens der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. In der Vorlage sammelte sich mit dem Wasser eine ölige Flüssigkeit von durchdringendem, aber angenehmem Geruch, der dem reinen Cineol am nächsten kommt. Dieses Anfangs auf dem Wasser schwimmende Oel wurde späterhin immer schwerer, bis es zuletzt so in dem Wasser vertheilt war, dass ich davon absehen musste, es durch den Scheidetrichter zu trennen. Durch Ausschütteln mit Aether gelang es mir eine Trennung herbeizuführen. Der Aether wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium aus dem Wasserbade abdestillirt und hinterliess dabei eine farblose, ziemlich schwerflüssige Flüssigkeit. Ein kleiner Theil davon mit Eisessig verdünnt und mit Brom gesättigt liess sofort massenhaft Pinolbibromid vom Schmelzpunkt 94° auskrystallisiren, so dass die Reaktion wenigstens theilweise in dem beabsichtigten Sinne verlaufen sein musste. Offenbar war indessen die vorliegende Substanz kein einheitlicher Körper.

Mit den in Arbeit genommenen Mengen von Bibromid erwies sich indessen eine Trennung des erhaltenen Destillates als nicht ausführbar. Durch Zersetzen von c. 200 gr Pinolbibromid in Portionen von je 30 gr mit der berechneten Menge von alkohol. Kali unter den oben angegebenen Bedingungen setzte ich mich in den Besitz einer grösseren Menge des regenerirten Produktes. Zur leichteren Trennung von dem Destillationswasser schüttelte ich letzteres mit einigen ccm. Aether durch und fügte dann Kochsalz in reichlicher Menge hinzu. Dadurch gelang es, die Trennung ohne Mühe zu bewerkstelligen. Das abgehobene, mit Stangenkali sorgfältig getrocknete Oel wurde dann der fraktionirten Destillation mit aufgesetztem Linnemann'schem Dephlegmatorrohr unterworfen. Dabei ging bis 183° nur ganz wenig über. Ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit ging zwischen 183 und 186° über. Von da

ab stieg das Thermometer schnell und blieb erst bei 210° ziemlich constant, wo dann der Rest überdestillirte.

Der zwischen 183 und 186° übergegangene Antheil wurde noch mehrmals derselben Fraktionirung unterworfen und dabei in die beiden Fraktionen 183—184° und 184—186° zerlegt. Zulezt wurden die genauen Siedepunkte im Siedekölbchen mit ganz in Dampf befindlichem Thermometer bestimmt.

Bei der Analyse ergab die Fr. 183—184° folgende Zahlen.

I. 0,1935 Substanz ergab 0,1822 H_2O und 0,5551 CO_2
II. 0,1507 „ „ 0,1439 „ „ 0,4337 „
III. 0,1098 „ „ 0,1046 „ „ 0,3166 „

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C = 78,91 %	78,25	78,49	78,64
H = 10,56 %	10,42	10,63	10,61
O = 10,52 %			

Die Substanz hat also unzweifelhaft die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, wenn auch die analytischen Daten darauf hinweisen, dass dieselbe sich noch nicht im Zustande absoluter Reinheit befindet. Die Ursache davon ist in der äusserst schwer durch fraktionirte Destillation zu trennenden Beimischung eines Körpers von niedrigerem Kohlenstoffgehalt zu suchen, wie sich aus dem Folgenden ergiebt. Gleichwohl darf man die Fraktion 183—184° als regenerirtes Pinol ansprechen.

Das spec. Gew. der Substanz ist 0,953 bei 20° der Brechungsexponent für Na-Licht bei derselben Temperatur $^nD = 1{,}46949$.

Der Geruch der reinen Substanz erinnert am meisten an Cineol, ist dabei jedoch entschieden campherartig. Der Geschmack ist brennend, aromatisch. Beim Bromiren erhält man das Bibromid in quantitativer Ausbeute.

Dass die Zersetzung des Bibromids unter dem Ein-

flusse des alkoholischen Kalis auch noch in einer anderen Richtung erfolgt war, konnte nach dem Mitgetheilten nicht mehr fraglich sein. Da ich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke Anzeichen von beginnender Zersetzung bemerkt hatte, so zog ich es vor, die weitere Trennung unter vermindertem Druck vorzunehmen. Ich unterwarf desshalb die ganze Menge des beim vorhergehenden Versuche über 186° erhaltenen Destillates der Fraktionirung im Vacuum und erhielt so bei 14 mm Druck drei Fraktionen. Frakt. I bis 90°, Frakt. II 90—110°, Frakt. III 110—120°.

Beim Einstellen in eine Kältemischung von flüssiger Kohlensäure und Aether, erhalten durch Eintragen von fester CO_2 in Aether, blieb Fr. I vollkommen flüssig, während Fr. II sich trübte und Fr. III vollständig zu einem Brei von feinen Krystallnadeln erstarrte. Die Flüssigkeit besass ein so ungemein grosses Lösungsvermögen, dass die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder verschwanden. Durch Ausgiessen des mit Krystallen durchsetzten Liquidums auf abgekühlte Thonteller gelang es mir indessen dieselben vom Flüssigen zu trennen. Auch dadurch, dass ich die Krystalle sofort nach ihrer Bildung auf der Pumpe absaugte, gelangte ich zum Ziel. Die Verluste an Substanz waren jedoch in beiden Fällen beträchtlich.

Der so erhaltene, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier vom anhaftenden Oele möglichst befreite Körper zeigte ein wolliges Aussehen und einen äusserst schwachen Geruch wohl hauptsächlich von anhaftendem Pinol. Der Körper zerfliesst mit der geringsten Menge von Aether, Alkohol oder Eisessig, seine Reindarstellung machte darum einige Schwierigkeiten. Am Besten gelang noch die Reinigung, wenn man die Lösung des Körpers in Eisessig auf viel Wasser ausgoss, wobei er als klare Oelschicht auf dem Wasser schwamm. Durch Hinzubringen einer

Spur des krystallisirten Körpers erstarrte diese Oelschicht dann krystallinisch und konnte bequem durch Abfiltriren und Abpressen zwischen Filtrirpapier rein erhalten werden. Aus trocknem Aether krystallisirt er beim Verdunsten der Lösung in derben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt so erhaltener Krystalle lag bei 52—53°. Dieselben erwiesen sich als bromfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

I. 0,214 Substanz ergab 0,2088 H_2O und 0,5458 CO_2
II. 0,1449 „ „ 0,1446 „ „ 0,3711 „

Berechnet für $C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$	Gefunden I.	II.
C = 69,40 %	69,56	69,84
H = 10,77 „	10,88	11,14
O = 19,83 „		

Es liegt also in dieser Substanz das Dioxyaethyl des Pinols vor, entstanden aus dem Bibromid und dem Alkohol nach der Gleichung

$$C_{10}H_{16}OBr_2 + 2C_2H_5OH = C_{10}H_{16}O(C_2H_5O)_2 + 2HBr.$$

Die Ausbeute an reinem Pinol war in Folge dieser und vielleicht noch andrer Nebenreaktionen eine sehr geringe. Desshalb versuchte ich die Abspaltung des Broms mit Anilin in der Hoffnung ein besseres Resultat zu erhalten. 1 Mol. Bibromid wurde in wenig Alkohol gelöst und mit 4 Mol. Anilin versetzt am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Es machte sich dabei die Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin bemerkbar. Nach beendeter Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf überdestillirt. Hierbei machte sich sofort durch den Geruch bemerkbar, dass sich Pinol zurückgebildet hatte. Als dem überdestillirten Wasser dasselbe durch Aether entzogen und dieser bromirt wurde, schied sich beim Verdunsten rückgebildetes, bei 94° schmelzendes Bibromid aus. Eine einigermassen glatte Umsetzung hatte indessen auch hierbei nicht stattgefunden, insofern sich im Destillationskolben eine grosse Menge eines zähen, gelbbraunen Harzes

vorfand, herrührend von anderweitigen Umsetzungsprodukten des Bibromids mit dem Anilin.

Pinolnitrosylchlorid $C_{10}H_{16}O_{-}NOCl$.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Pinol 2 Atome Brom addirt, liess es von vornherein wahrscheinlich erscheinen, dass dieser Körper auch andere Gruppen würde addiren können und so versuchte ich denn, ob durch Einwirkung von Aethyl- oder Amylnitrit und Salzsäure ein dem Pinennitrosylchlorid analoger Körper zu erhalten sei. Erst nach verschiedenen misslungenen Versuchen gelang dies unter folgenden Bedingungen: 5 ccm der Substanz (Fract. I—V), 7 ccm Aethyl- oder Amylnitrit, 10 ccm Eisessig und 5 ccm Methylalkohol werden gemischt und dazu ganz allmählich 6 ccm rauchende Salzsäure unter kräftigem Durchschütteln hinzugefügt.

Zum Gelingen der Reaktion ist die Anwendung einer Kältemischung von mindestens —15° unbedingt erforderlich. Das Pinolnitrosylchlorid scheidet sich dann langsam aber reichlich in grobkrystallinischer Form aus. Durch Absaugen auf der Pumpe und Nachwaschen mit Methylalkohol kann man es sofort rein erhalten. Es hält sich, wenn es einmal da ist, sehr gut. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°. In Chloroform ist es sehr leicht löslich, kann aber aus sehr concentrirter Lösung durch Zusatz von Methylalkohol als blendend weisse Krystallflitter gefällt werden. Die Lösung in Chloroform ist himmelblau gefärbt. In trocknem absoluten Aether löst es sich ebenfalls, wenngleich schwieriger. Es krystallisirt aus dieser Lösung indessen undeutlich heraus. Sogar in warmem Aethylalkohol ist es löslich, wobei aber Zersetzung stattzufinden scheint, denn durch Wasserzusatz wird es nicht wieder ausgefällt.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Daten:

I. 0,5165 Substz. ergab 0,345 H_2O und 1,0445 CO_2.
II. 0,1465 Substanz ergab 0,0947 AgCl.
III. 0,4104 „ „ 22,75 ccm N bei 22° und 764 mm.
IV. 0,4126 „ „ 23,5 ccm N bei 24,5° und 764 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$-NOCl	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C = 55,20%	55,15			
H = 7,38%	7,43			
O = 14,70%				
N = 6,46%			6,38	6,50
Cl = 16,30%		15,98.		

Es kommt demnach diesem Körper die Formel $C_{10}H_{16}O$-NOCl zu.

Die Umsetzungsfähigkeit des Pinolnitrosylchlorides mit organischen Basen unter Bildung von Nitrolbasen steht derjenigen der bis jetzt bekannten Nitrosylchloride nicht nach.

Pinol-Nitrol-Piperidid $C_{10}H_{16}O_NO_C_5H_{10}N$.

Das Pinol-Nitrol-Piperidid bildet sich leicht beim Zusammenbringen von 1 Mol. Pinolnitrosylchlorid mit 2 Mol. Piperidin in alkohol. Lösung und gelindem Erwärmen des Gemenges. Unter Verschwinden des Nitrosylchlorides findet die Umsetzung nach der Gleichung

$$C_{10}H_{16}O_NOCl + 2C_5H_{11}N =$$
$$C_{10}H_{16}O_NO_C_5H_{10}N + C_5H_{11}N.HCl$$

statt. Versetzt man nach dem Ausgiessen in eine Schale das Reaktionsprodukt mit etwas Wasser, so fällt die neue Base sofort in flüssiger, bald aber krystallinisch erstarrender Form aus. In Wasser ist sie unlöslich, leichter löslich in kaltem Alkohole, sehr leicht in kochendem Alkohole und in Aether. Aus trocknem absolutem Aether kann man sie in prachtvoll ausgebildeten glänzenden Krystallen gewinnen, welche den Schmelzpunkt 154° zeigen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,145 Substanz ergab 0,1337 H_2O und 0,3605 CO_2.
II. 0,223 „ „ 20 ccm N bei 9° und 738 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}O_NO_C_5H_{10}N$	Gefunden: I.	II.
C = 67,63	67,80	
H = 9,79	10,26	
N = 10,55		10,52.
O = 12,03		

Es lag somit der Körper $C_{10}H_{16}O_NO_C_5H_{10}N$ in der That vor.

Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base wurde in der Weise dargestellt, dass ich die Lösung derselben in trocknem Aether mit trockner gasförmiger Salzsäure sättigte. Dabei fiel das Salz sofort als blendend weisses Krystallmehl aus. Nach dem Auswaschen mit trocknem Aether und längerem Verweilen im Exsikkator über kaust. Kali ergab dasselbe bei der Analyse aus 0,1038 Substanz 0,0477 AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}_NO_C_5H_{10}N \cdot HCl$	Gefunden:
Cl = 11,71%	11,36%.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die reine Base, in Anfangs weichem Zustande, bald aber krystallinisch werdend, wieder aus. Die Lösung des Salzes zeigt einen intensiv bitteren und kratzenden Geschmack.

Pinol-Nitrol-Benzylamid.
$C_{10}H_{16}O_NO_C_7H_8N$.

Die Nitrolbase dieses Namens wird in ganz analoger Weise gewonnen, indem man auf 1 Mol. Pinolnitrosychlorid 2 Mol. Benzylamin in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Bei gelindem Erwärmen vollzieht sich die Umsetzung glatt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}\text{-}NOCl + 2\ C_6H_5CH_2NH_2 =$$
$$C_{10}H_{16}NO\text{-}C_6H_5CH_2NH + C_6H_5CH_2NH_2HCl.$$

Auf Zusatz von Wasser fällt aus der Reactionsflüssigkeit die neue Base schön krystallinisch aus. Dieselbe wurde aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt und zeigte dann ein vollkommen einheitliches Aussehn. Der Schmelzpunkt lag bei 133—134°. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen wichen von den berechneten beträchtlich ab, stimmten aber ziemlich gut auf einen mit Alkohol krystallisirten Körper.

I. 0,1645 Substanz ergab 0,1338 H_2O und 0,4154 CO_2
II. 0,2294 „ „ 0,1834 „ „ 0,5759 „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O$	I.	II.
C = 68,22 %	68,80	68,80
H = 9,00 „	9,05	8,89.
O = 14,36 „		
N = 8,42 „		

Demnach scheinen hierbei ähnliche Verhältnisse vorzuliegen, wie sie mehrfach Wallach[1]) bei anderen Nitrolaminbasen ebenfalls beobachtet hat.

Um desshalb zu der reinen Base zu gelangen, musste ich durch das chlorwasserstoffsaure Salz derselben hindurchgehen. Dargestellt wurde dieses ohne Mühe in der oben schon mitgetheilten Weise durch Lösen der Base in trocknem Aether, worin sie indessen weniger leicht löslich ist als die Piperidinbase, und Ausfällen mit trocknem HCl-Gas. Das mit Aether nachgewaschene und über Kali getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1716 Substanz ergab 0,0752 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}O\text{-}NO\text{-}C_6H_5CH_2NH\cdot HCl$	
Cl = 10,92 %	10,83 %.

Das in Wasser leicht lösliche Salz wurde mit Ammoniak

1) Annal. **245**, 262. Annal. **252**, 115.

versetzt, wobei die in Wasser ganz unlösliche Base in zuerst locker schwammigem Zustande ausfiel, bald aber ksystallinisch wurde und nun bequem gewonnen werden konnte. Der Schmelzpunkt der auf diese Weise rein dargestellten Base lag bei 135—136°. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2356 Substanz ergab 0,1832 H_2O und 0,6133 CO_2
II. 0,2104 „ „ 17,5 ccm N bei 8° und 739 mm.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}O_NO_N_C_7H_8$	Gefunden: I.	II.
C = 70,79 %	70,99	
H = 8,35 „	8,64	
O = 11,10 „		
N = 9,76 „		9,78.

Aus wasserfreiem Aether krystallisirt die Base in prachtvollen glänzenden und durchsichtigen würfelartigen Krystallen. Wenige Stunden nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge beginnen dieselben matt und undurchsichtig zu werden, bis sie schliesslich durchaus porzellanartig geworden sind. Der Schmelzpukt der Krystalle sowohl vorher als nach dem Undurchsichtigwerden liegt bei 135—136°.

Eine Analyse ergab:

I. 0,1648 Substanz ergab 0,1294 H_2O und 0,4272 CO_2.
II. 0,3064 „ gab 27,4 ccm N bei 25,5° u. 758 mm.

Gefunden: I.	II.
C = 70,69 %	
H = 8,73 „	
	N = 10,08.

Demnach kommt dieser Substanz die Formel $C_{10}H_{16}O_NO_NC_7H_8$ in der That zu. Das Undurchsichtigwerden beruht also wahrscheinlich auf Dimorphismus. Von einem Zusammenkrystallisiren mit Aether und nachherigem Ver-

wittern dürfte diese Erscheinung nach dem Mitgetheilten nicht herrühren.

Pinol-Nitrol-Anilid $C_{10}H_{16}O_NO_C_6H_5NH$.

Das Pinol-Nitrol-Anilid lässt sich in analoger Weise darstellen, wenn man auf 1 Mol. Pinol-Nitrosochlorid 2 Mol. Anilin in alkoholischer Lösung einwirken lässt.

Die Umsetzung erfolgt glatt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}ONOCl + 2C_6H_5NH_2 = C_{10}H_{16}O_NO_C_6H_5NH + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Die Verbindung stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbgefärbte tafelförmige Krystalle dar, die auch in Aether und in Eisessig löslich sind. Die gelbe Farbe ist indessen der Verbindung nicht eigenthümlich, sondern rührt wahrscheinlich von einer gleichzeitig gebildeten Diazoverbindung her. Es hält jedoch sehr schwer, das Anilid in farblosem Zustande zu erhalten.

Auflösen in Eisessig und Fällen mit Ammoniak aus der verdünnten Lösung führte nicht zum Ziele. Auch der Umweg über das salzsaure Salz lieferte ein wenn auch helleres, so doch noch nicht ganz farbloses Produkt. Der Schmelzpunkt von möglichst gereinigter Substanz lag bei 174—175°.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2263 Substanz ergab 0,1638 H_2O und 0,5792 CO_2.
II. 0,2056 „ „ 20,5 ccm N bei 25° u. 755,5 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}O_NO_C_6H_5NH$	I.	II.
C = 70,04%	69,80	
H = 8,05 „	8,06	
O = 11,67 „		
N = 10,24 „		10,94.

Es kommt somit dem Körper die Formel

$$C_{10}H_{16}O_NO_C_6H_5\text{–}NH$$

mit Recht zu.

Das salzsaure Salz lässt sich darstellen, indem man die Base mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit, je nach dem Grade der Verunreinigung mit dem gedachten Diazokörper, rosa bis kirschroth. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz aus. Durch wiederholtes Auflösen und Wiederausfällen kann man es reinigen, indessen bleibt es stets noch etwas röthlich gefärbt. Das Salz verliert an der Luft leicht Salzsäure und löst sich dann in warmem Wasser unter Abscheidung von freier Base. Die Analyse ergab:

0,1692 Substanz ergab 0,0746 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden
$C_{10}H_{16}O\text{-}NO\text{-}C_6H_5NH.HCl$	
$Cl = 11{,}41\,\%$	$10{,}90\,\%$.

Obwohl das Salz nur 24 Stunden im Exsiccator verweilt hatte, löste es sich schon nicht mehr klar auf in Folge Verlustes an HCl.

Pinol-Nitrol-β-Naphtylamid $C_{10}H_{16}O\text{-}NO\text{-}C_{10}H_7NH$.

Die Darstellung dieser Base ist derjenigen der voraufgehenden völlig analog. Die Einwirkung von β-Naphtylamin auf das Pinolnitrosylchlorid verläuft etwas träger und muss durch Erwärmen unterstützt werden. Sie erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}ONOCl + 2C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_{16}O\text{-}NO\text{-}C_{10}H_7NH + C_{10}H_7NH_2.HCl.$$

Das entstandene Produkt ist in Wasser absolut unlöslich, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich. Besser löst sich die Base in Aetheralkohol beim Erwärmen. Aus trockenem Aether kann sie in hübschen jedoch kleinen, zu Drusen vereinigten Krystallnädelchen erhalten werden. Die Lösungen in Alkohol und in Aetheralkohol sowie auch die Krystalle zeigen starke Fluorescenz. Bei der Analyse der bei

194—195° schmelzenden Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,1848 Substanz ergab 0,1278 H_2O und 0,5018 CO_2.
II. 0,1853 „ „ 13,4 ccm N bei 2,5° u. 755 mm B.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}N_NO_C_{10}H_7NH$	I.	II.
C = 74,04%	74,04	
H = 7,43 „	7,70	
N = 8,66 „		8,91.
O = 9,87 „		

Es lag also in der That der Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_NO_C_{10}H_{17}NH$ vor. Das salzsaure Salz dieser Base stellte ich in gleichfalls derselben Weise her, wie die der schon beschriebenen Basen.

Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann das Salz als weisse Krystallkrusten. Nach dem Trocknen über Kali ergab die Analyse aus 0,1038 gr Substanz 0,0408 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden
$C_{10}H_{16}O_NO_C_{10}H_7NH.HCl$	
Cl = 9,83%.	9,58%.

Das Salz ist in Wasser selbst beim Kochen sehr schwer löslich. Leichter löslich ist es in verdünntem Alkohol beim Erwärmen. Die Lösung ist indessen sehr unbeständig und man kann das Salz nicht daraus krystallisirt erhalten.

Pinol-Nitrol-Amid $C_{10}H_{16}O_NO_NH_2$.

Uebergiesst man in einem Kölbchen Pinolnitrosylchlorid mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak, so erwärmt sich das Gemisch von selber und scheidet Chlorammonium ab. Beim Erkalten scheidet sich aus der vom Salmiak abfiltrirten Flüssigkeit ein Salz theilweise ab, während ein anderer Theil, sowie die bei der Umsetzung gebildete Base in Lösung bleiben. Um beide zu trennen, destillirte ich im Vacuum den Alkohol und das überschüssige Ammoniak

ab und behandelte den trocknen Rückstand mit Chloroform. Hierbei ging die Base in Lösung, während das Salz zurückblieb. Letzteres wurde aus heissem Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich war, mehrfach umkrystallisirt. Es krystallisirt aus Wasser und aus verdünntem Alkohol in sternförmig vereinten Krystallnadeln. Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten gepulverten Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2425 Substang ergab 0,18 H_2O und 0,456 CO_2.
II. 0,1582 „ „ 0,0959 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{16}O_NO_NH_2.HCl$	I.	II.
C = 51,16%	51,26	
H = 8,08 „	8,26	
O = 13,65 „		
N = 11,99 „		
Cl = 15,12 „		15,18.

Es hatte sich also in der That die Umsetzung nach folgender Gleichung vollzogen:

$C_{10}H_{16}O_NOCl + NH_3 = C_{10}H_{16}O_NO_NH_2ClH$

$C_{10}H_{16}O_NOCl + 2NH_3 = C_{10}H_{16}O_NO_NH_2 + NH_3.HCl.$

Die freie Base zeichnet sich durch grosse Löslichkeit in allen Lösungsmitteln aus und es gelang mir nicht, dieselbe in krystallinischem Zustande zu erhalten. Beim Verdunsten der Lösungsmittel hinterbleibt sie stets als syrupöse Masse. Ich machte daher den Versuch, dieselbe durch Destillation im Vacuum zu reinigen. Bei 14 mm Druck destillirte sie auch bei 129—130° (Badtemperatur 185—190°) anscheinend unzersetzt über. Ein beim Oeffnen des Apparates auftretender starker Ammoniakgeruch, sowie auch die Bräunung des Rückstandes liessen keinen Zweifel, dass eine Zersetzung begonnen hatte. Das Destillat war nach dem Erkalten von zähfester Beschaffenheit und zeigte selbst nach längerem Verweilen unter dem Exsikkator keine Neigung zu krystallisiren. Beim Lösen in trocknem Aether

und Einleiten von trocknem HCl-Gas fiel wiederum das salzsaure Salz der Base aus. Aber auch hierbei zeigte es sich, dass eine Zersetzung bei der Destillation stattgehabt hatte. Es fiel nämlich nicht die ganze Menge der Base als salzsaures Salz, sondern im Aether blieben schmierige Zersetzungsprodukte gelöst, welche nach dem Verdunsten desselben zurückblieben. Von weiteren Reinigungsversuchen der Base habe ich dann abgesehen.

Oxydation des Pinols.

Die Oxydation habe ich mit Pinol und mit Pinolbibromid sowohl mit Hülfe von Kaliumpermanganat als auch mit Salpetersäure ausgeführt. Das Resultat war in allen Fällen das nämliche: „Terebinsäure", daneben auch stets Oxalsäure und niedere Fettsäuren.

a) Oxydation von Pinol mit Permanganat.

Das Pinol wird von Kaliumpermanganat mit der grössten Leichtigkeit angegriffen. Selbst kalte ganz verdünnte Lösungen von Permanganat werden beim Schütteln mit Pinol in kürzester Zeit entfärbt. Zur Oxydation benutzte ich 4 ccm des aus dem Bibromid regenerirten reinen Pinols vom Siedepunkt 184—185°. Dasselbe wurde mit einer Lösung von 15 gr $KMnO_4$ in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war in kaum 15 Minuten beendet. Die erhaltene Lösung wurde vom ausgeschiedenen MnO_2 abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der trockne Salzrückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei ein nicht unbeträchtlicher Theil zurückblieb. Dieser bestand aus oxalsaurem und kohlensaurem Kali.

Das nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende Salz wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit viel Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb beim Verdunsten des Aethers eine syrupförmige Masse, aus welcher

sich bald schon warzenförmige Krystalle aussonderten. Nach 24 Stunden hatte sich deren Menge bedeutend vermehrt und besonders aus den letzten Portionen der Ausschüttelung kamen dieselben reichlicher und reiner heraus. Die Krystalle wurden auf Thontellern abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirte aus dieser Lösung eine organische Säure in denselben warzigen Krystallaggregaten. Nach dem Trocknen zeigten dieselben den Schmelzpunkt 175—176°. Bei der Analyse der im Exsikkator über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

0,1386 Substanz ergab 0,0816 H_2O und 0,2722 CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_{10}O_4$	
C = 53,16 %	53,55
H = 6,34 „	6,54.
O = 40,50 „	

Es lag also unzweifelhaft Terebinsäure vor. Die erhaltene gar zu geringe Menge der flüssig gebliebenen Säuren erlaubte eine nähere Untersuchung nicht.

b) Oxydation von Pinolbibromid mit $KMnO_4$.

Die Oxydation des Bibromides mit Permanganat verläuft ganz bedeutend träger. 10 gr Bibromid wurden mit einer Lösung von 45 gr Kaliumpermanganat und 1,5 gr Aetzkali in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade 16 Stunden lang gekocht. Erst nach Verlauf dieser Zeit war die Entfärbung der Lösung eine vollständige. Das Filtrat wurde in derselben Weise verarbeitet wie oben angegeben. Auch hierbei hatte die Oxydation verhältnissmässig viel Oxalsäure ergeben. Auch war die Menge der Fettsäuren bedeutend grösser wie vorher. Terebinsäure wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser an dem Schmelzpunkt 175° und den charakteristischen Krystallwarzen erkannt. Aus dem Braunsteinrückstand konnte durch Extrahiren mit

Aether fast die Hälfte des angewandten Bibromides wieder erhalten werden. Es scheint demnach als ob die primär gebildete Terebinsäure durch die heisse Lösung von Kaliumpermanganat weiter oxydirt würde.

c) Oxydation von Pinol mit HNO_3.

Dieser Versuch wurde hauptsächlich in der Absicht unternommen, um den Beweis zu erbringen, dass das Oxydationsprodukt des Pinols auch unter denselben Versuchsbedingungen identisch sei mit dem des Terpentinöles, der Terebinsäure.

Zur Oxydation verwandte ich etwa 8 ccm der aus dem Bibromid regenerirten Substanz. Dieselbe hatte zwar einen etwas höheren Siedepunkt von 186—190° in Folge eines Gehaltes an Pinoldioxyaethyl, ein Umstand, der für die Oxydation wohl belanglos sein dürfte, da erfahrungsgemäss die Oxydation der Seitenketten mit Sauerstoffgehalt eher beendigt ist, als eine Einwirkung auf den Rest des Moleküles beginnt. Die Oxydation wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure (gleiche Vol. der Säure vom spec. Gew. 1,40 und Wasser) auf dem Wasserbade vorgenommen. Dieselbe war in einer Stunde beendigt und hatte einen durchaus ruhigen Verlauf. Es hatte sich nur eine geringe Menge eines gelben Harzes abgeschieden. Von diesem wurde abfiltrirt und der Rückstand auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser stark eingedampft bis zur Verjagung der Salpetersäure. Aus der schliesslich stark eingeengten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten Terebinsäure und Oxalsäure in ziemlicher Menge ab. Die durch anhaftende Verunreinigungen gelbgefärbten Säuren wurden auf Thontellern abgesaugt. Durch wiederholten Zusatz kleiner Mengen Wasser wurde die Oxalsäure aus dem Gemisch entfernt. Die hinterbleibende Terebinsäure zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 175—176°. Dieselbe wurde nach dem Trocknen im Exsikkator der Analyse unterworfen.

0,1478 Substz. gab 0,0851 H_2O u. 0,2858 CO_2
entsprechend H = 6,39 %,
C = 52,73 %.

Es lag also auch hier ohne Zweifel Terebinsäure vor.

d) Oxydation von Pinolbibromid mit HNO_3.

Diese Operation wurde mit Pinolbibromid und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,400 am Rückflusskühler über freier Flamme ausgeführt. Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Bibromid verläuft sehr ruhig unter Bromentwickelung. Es bilden sich indessen auch hierbei harzige Produkte, während ein Theil des Bibromids nicht angegriffen wird. Als eine Einwirkung nicht weiter bemerkbar schien, wurde der Versuch unterbrochen und nach Entfernung des Harzes und des nicht angegriffenen Bibromides in der oben angegebenen Weise der Rückstand zur Krystallisation gebracht. Es gelang auch hier leicht die Bildung von Terebinsäure nachzuweisen.

Versuche die Art der Bindung des im Pinol enthaltenen Sauerstoffatomes festzustellen.

a) Einwirkung von H_2S auf Pinol.

Eine Lösung von reinem, aus dem Bibromid regenerirten Pinol in absolutem Alkohol wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt in der Absicht, eine Verbindung zu erhalten ähnlich derjenigen, welche sich unter diesen Bedingungen aus Carvol und Schwefelwasserstoff bildet. Beim Verdunsten der Lösung bleibt indessen unverändertes Pinol zurück. Es verbindet sich also unter diesen Umständen nicht mit H_2S.

b) Einwirkung von Hydroxylamin auf Pinol.

Eine alkoholische Lösung von Pinol wurde mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und Kalihydrat auf dem Wasserbade mehrere Tage digerirt und

dann sich selbst überlassen. Eine Einwirkung war auch nach längerer Zeit nicht zu bemerken. Auf Zusatz von Wasser schied sich unverändertes Pinol wieder aus der Lösung ab. Eine Verbindung mit Hydroxylamin war somit nicht entstanden.

c) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pinol.

Aequimolekulare Mengen beider Substanzen in alkoholischer Lösung wurden auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt und dann sich selber überlassen. Auch hier war eine Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Pinol nicht zu bemerken. Die Lösung blieb auch auf Zusatz von Aether vollkommen klar. Beim Zusatz von Wasser trat der dem Pinol eigenthümliche Geruch sofort mit aller Schärfe wieder hervor.

d) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pinol.

Berechnete Mengen beider Substanzen wurden vermischt und längere Zeit sich selbst überlassen. Das Gefäss war zum Schutze gegen Feuchtigkeit verschlossen. Eine Einwirkung konnte hier so wenig als vorher beobachtet werden.

Als Resultat dieser Versuche ergiebt sich, dass dem Pinol ein Ketonsauerstoffatom nicht zukommt. Die Annahme eines Hydroxylsauerstoffatomes ist ebenfalls unstatthaft und somit bleibt nur die Annahme eines mit beiden Valenzen an verschiedene C-Atome gebundenen Sauerstoffatomes.

Constitution des Pinols.

Es erscheint vielleicht gewagt, auf Grund des über diesen Körper bis jetzt vorliegenden dürftigen Materiales

an eine so gewichtige Frage schon jetzt heranzutreten. Es sei mir indessen gestattet, an dieser Stelle doch einige Betrachtungen über die muthmassliche Konstitution des Pinols einzuschalten. Mögen dieselben das Richtige auch noch nicht getroffen haben, so werden sie doch geeignet sein, um als Fingerzeige für weitere Versuche zu dienen.

Folgende Momente sind bei Aufstellung einer Strukturformel für das Pinol zu berücksichtigen:

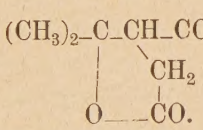
1) Das Pinol addirt mit Leichtigkeit 2 Atome Brom, oder die Gruppe NOCl, oder $(OC_2H_5)_2$. Die Annahme einer doppelten Bildung erscheint somit gerechtfertigt.

2) Das Pinol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, noch mit Benzoylchlorid. Das Sauerstoffatom muss daher als Oxydsauerstoff vorhanden sein.

3) Das Pinol wird mit Leichtigkeit zu Terebinsäure oxydirt. Daneben treten niedere Fettsäuren auf.

Was nun die Terebinsäure anlangt, so ist deren Constitution durch die mühsamen Arbeiten Fittig's und seiner Schüler, namentlich Bredt und Frost, unzweifelhaft festgestellt.

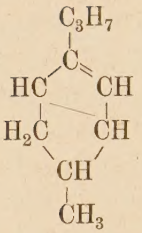
Dieselbe ist zusammengesetzt nach der Formel



Bewiesen ist dieselbe durch die glatte Spaltung mit $Ba(OH)_2$ in Aceton und Bernsteinsäure und durch den Aufbau des Lactons dieser Säure, des Isocaprolactons, aus der Isocapronsäure. Das Pinol muss seiner Bruttoformel nach aufgefasst werden als Oxydationsprodukt des Pinen. Für letzteres stellt nun Wallach[1]) auf Grund seiner Forschungen folgendes Formelbild als wahrscheinlich auf:

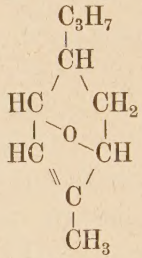
---

1) Annal. 239, 49.



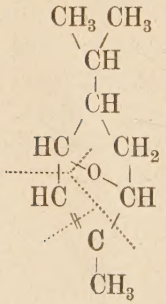
Pinen.

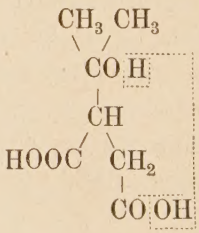
Das Pinol unterscheidet sich davon nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms. Dieser Forderung genügt folgende Formel:

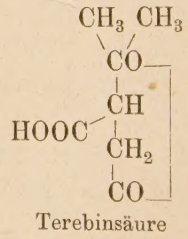


Pinol.

Eine solche Formel würde sowohl das dem Cineol, als das einem Terpen ähnliche Verhalten des Pinols gut erklären. Die Verlegung der doppelten Bindung in die der Methylgruppe benachbarte Stellung wird gefordert durch das Ergebniss der Oxydation. Die Aufspaltung des durch den Eintritt des Sauerstoffatomes gelockerten Ringes könnte sich vollziehen nach Maassgabe der punktirten Linien folgenden Formelbildes:







Terebinsäure

Unter gleichzeitiger Bildung von Essig- resp. Oxalsäure und Ameisensäure würden die endständigen C-Atome zu Carboxylgruppen oxydirt, während das tertiäre C-Atom der Isopropylgruppe direkt hydroxylirt würde[1]). Die Lactonringschliessung könnte auf gewöhnliche Weise erfolgen.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Bei der Oxydation des Nitrosopinens werden aromatische Säuren nicht erhalten; wohl aber bilden sich dabei Oxalsäure, Kohlensäure und niedere Fettsäuren.

Parallel der Bildung des Nitrosochlorides aus dem Pinen geht die Bildung eines Körpers, der beim späteren Erwärmen auf 100° unter Stickstoffspaltung einen sauerstoffhaltigen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, das Pinol, liefert.

Das reine, bei 183—184° siedende Pinol lässt sich aus dem Bibromid durch Zersetzen mit alkoholischem Kali darstellen.

Das Pinol addirt leicht 2 Atome Brom unter Bildung eines Bibromides $C_{10}H_{16}OBr_2$. Es bildet ein Dioxyaethyl $C_{10}H_{16}O(OC_2H_5)_2$ und ein Nitrosylchlorid $C_{10}H_{16}ONOCl$.

Letzteres bildet mit Basen Nitrolamine. Dargestellt wurden folgende:

1) Pinolnitrolpiperidid $C_{10}H_{16}O_C_5H_{10}N$.
2) „ „ benzylamid $C_{10}H_{16}O_NO_C_7H_8N$.
3) „ „ anilid $C_{10}H_{16}O_NO_C_6H_6N$.
4) „ „ β-naphtylamid $C_{10}H_{16}O_NO_C_{10}H_8N$.
5) „ „ amid $C_{10}H_{16}O_NO_NH_2$.

Sämmtliche Basen bilden mit 1 Mol. HCl salzsaure Salze.

Das Pinol verbindet sich nicht mit Schwefelwasserstoff, oder Hydroxylamin, oder Phenylhydrazin, oder Ben-

---

1) cf. Meyer, Berl. Ber. XI, 1283. XII, 2238.

zoylchlorid. Bei der Oxydation des Pinol ist das Hauptprodukt Terebinsäure. Daneben werden auch Oxalsäure, Kohlensäure und niedere Fettsäuren gebildet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1888/89 und Sommersemester 1889 im chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. A. Kekulé, sowie Herrn Prof. Dr. R. Anschütz für die vielseitige Anregung, die dieselben mir während meines Studiums zu Theil werden liessen, aufrichtig zu danken.

Zu ganz besonderem Danke jedoch bin ich Herrn Prof. Dr. O. Wallach verpflichtet für die überaus freundliche Theilnahme und Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu Theil werden liess.